

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-286078

(43)公開日 平成9年(1997)11月4日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/00			B 3 2 B 27/00	H
7/02			7/02	
27/40			27/40	
B 6 5 D 1/09			C 0 8 G 59/62	N J F
C 0 8 G 59/62	N J F		65/40	N Q W
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-126479

(22)出願日 平成8年(1996)4月23日

(71)出願人 000001100

呉羽化学工業株式会社

東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

(72)発明者 上山 隆久

茨城県新治郡玉里村上玉里21-138

(72)発明者 遠藤 俊蔵

福島県いわき市金山町南台61-29

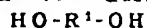
(72)発明者 山根 和行

福島県いわき市錦町原田154-1

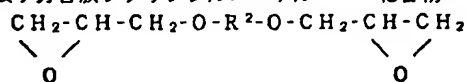
(54)【発明の名称】 多層フィルム

(57)【要約】 (修正有)

【課題】深絞り成形が可能で、成形温度での弾性回復率が大きく、弾性回復応力が小さく、スキンバック成形性、ガスバリアー性、透明性、光沢性が良く、フィッシュ・アイの発生が少ない多層フィルムを提供する。



化合物Bは一般式2で表す芳香族ジグリシジルエーテル

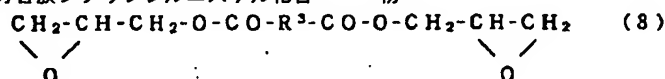


【解決手段】化合物Aと化合物Bより得られるフェノキシ樹脂層、弾性回復率の大きな熱可塑性樹脂層及びヒートシール性樹脂層を含有する多層フィルム。化合物Aは一般式1で表す少なくとも一種の芳香族ジオール化合物。

(1)

(2)

および一般式3で表す芳香族ジグリシジルエステル化合物



からなる群より選ばれる少なくとも一種の芳香族ジグリシジル化合物。式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はp-フェニレン、m-フェニレン、スルホニルジフェニレンまたはカルボニルジ

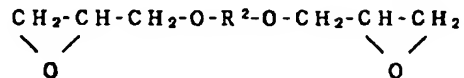
フェニレンを表し、R<sup>3</sup>は、p-フェニレン、m-フェニレンを表す。

## 【特許請求の範囲】

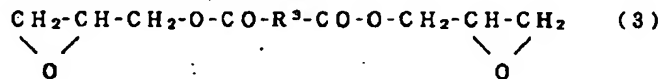
【請求項 1】 下記化合物【A】と化合物【B】より得られるフェノキシ樹脂からなる層、弾性回復率の大きな熱可塑性樹脂層およびヒートシール性樹脂層を含有する



(式中、 $\text{R}^1$ は、*p*-フェニレン、*m*-フェニレン、スルホニルジフェニレンまたはカルボニルジフェニレンを表す)



(式中、 $\text{R}^2$ は、*p*-フェニレン、*m*-フェニレン、スルホニルジフェニレンまたはカルボニルジフェニレンを表す) および、一般式 (3) で表される芳香族ジグリシ



(式中、 $\text{R}^3$ は、*p*-フェニレン、*m*-フェニレンを表す) からなる群より選ばれる少なくとも一種の芳香族ジグリシジル化合物。

【請求項 2】 弾性回復率の大きな熱可塑性樹脂層が最外層、フェノキシ樹脂からなる層が芯層、ヒートシール性樹脂層が最内層である請求項 1 に記載の多層フィルム。

【請求項 3】 弾性回復率の大きな熱可塑性樹脂層が、熱可塑性ポリウレタン樹脂からなる層である請求項 1 ないし 2 のいずれか 1 項に記載の多層フィルム。

【請求項 4】 ヒートシール性樹脂層が、オレフィン系樹脂からなる層である請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の多層フィルム。

【請求項 5】 スキンパック包装用多層フィルムである請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の多層フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、多層フィルムに関するもので、詳しくは、深絞り成形が可能で、成形温度での弾性回復率が大きくしかも弾性回復応力が小さい特徴を持ち、酸素などのガスバリアー性や透明性に優れ、フィッシュ・アイ (未溶解物) の発生が少ない多層フィルムに関する。本発明の多層フィルムは、食品包装用フィルム、特に、スキンパック包装用多層フィルムとして、好適である。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、食品包装の分野においては、外観の良い包装形態が好まれており、このような包装形態のひとつに、スキンパック包装がある。スキンパック包装は、透明な包装用フィルムが被包装物の形状に沿って密着包装され、包装にしわがなく、見栄えが良いため、例えば、ベーコン、ソーセージ、ハム、食肉、チーズなど

多層フィルム。

化合物【A】：一般式 (1) で表される少なくとも一種の芳香族ジオール化合物。

【化 1】

(1)

化合物【B】：一般式 (2) で表される芳香族ジグリシジリエーテル化合物

【化 2】

(2)

ジリエステル化合物

【化 3】

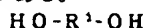
の食品類の包装に汎用されている。スキンパック包装の一般的技法は、板紙やプラスチックシートなどのベースシート (底材) 上に被包装物を置き、真空孔とヒーターを備えた真空金型 (真空孔を有する凹型の熱板を備えたチャンバー) によりプラスチックフィルム (以下「スキンフィルム」と略記) を予備的に絞り成形し、加熱軟化した状態のスキンフィルムで被包装物の周囲を覆い、脱気してスキンフィルムを被包装物の形状に沿って密着させるとともに、周辺部のスキンフィルムとベースシートとをヒートシールする方法である。

【0003】 このようなスキンパック包装に用いられるスキンフィルムは、(1) 真空孔とヒーターを備えた真空金型により予備的な絞り成形が可能であること、

(2) しわの発生と被包装物の圧縮変形を防ぐために、成形温度 (概ね、110~160℃の範囲) でゴム弾性的な性質を持つ一方、伸長時に大きな応力を発現しないこと、換言すれば、成形温度での弾性回復率が大きく、かつ、弾性回復応力が小さいこと、(3) 被包装物の商品価値を高めるために、透明性や光沢などに優れ、フィッシュ・アイの発生が少ないこと、(4) 被包装物の腐敗防止や長期保存のために、酸素ガスバリアー性を有すること、(5) ベースシートとのヒートシール性が良好であること、などの性能が要求される。

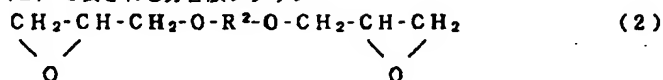
【0004】 従来、スキンパック包装用多層フィルムは、その層構成として、外層に軟質ポリ塩化ビニル樹脂 (以下「軟質 PVC」と略記) などのゴム弾性を有する層、あるいは、エチレン・酢酸ビニル共重合体 (以下「EVA」と略記) などの耐寒性、滑り性、包装機械適性等を備えた樹脂層を、芯層にはエチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化合物 (以下「EVOH」と略記) や塩化ビニリデン系樹脂 (以下「PVC」と略記) などのガスバリアー性樹脂層を、内層にはポリエチレン、低密度ポリエチレン、アイオノマー樹脂、EVA などのポリオレ

【0006】ところで、フェノキシ樹脂は、英国特許第980,509号明細書、特開昭62-106925号公報、特開平5-70587号公報、特開昭62-15222号公報などに開示があり、例えば、特開昭62-106925号公報には、フェノキシ樹脂が、熔融成形性、延伸成形性、透明性、機械的強度およびガスバリア性に優れることの開示や、フェノキシ樹脂層およびポリアルキレンテレフタレート樹脂層から構成されるポリエステル積層成形体が透明性およびガスバリア性に優れていることの開示がある。これらフェノキシ樹脂の特性から、EVOHやPVDcに代わり得るガスバリア性樹脂としての、期待がある。

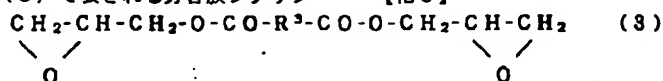


(式中、R<sup>1</sup>は、p-フェニレン、m-フェニレン、スルホニルジフェニレンまたはカルボニルジフェニレンを表す)

化合物[B]：一般式(2)で表される芳香族ジグリシ



(式中、R<sup>2</sup>は、p-フェニレン、m-フェニレン、スルホニルジフェニレンまたはカルボニルジフェニレンを表す) および、一般式(3)で表される芳香族ジグリシ



(式中、R<sup>3</sup>は、p-フェニレン、m-フェニレンを表

【0007】しかしながら、本発明者らの検討によれば、これらに開示されているフェノキシ樹脂は、分子量が低いとか、高分子量であっても成形加工に適さない架橋構造を有するものであるとか、フィルムとして成形する上で問題があることがわかった。そこで、本発明者らは、前記状況に鑑み、このフェノキシ樹脂の難点を改善すべく検討を続けたところ、芳香族ジオール化合物と芳香族ジグリシジルエーテル化合物および／または芳香族ジグリシジレステル化合物とを特定の条件下で反応させることによって、高分子量で、熔融成形性、延伸性などの加工性に優れ、機械的強度、透明性、ガスバリアー性などの諸物性が優れたフェノキシ樹脂を経済性良く製造する方法を見いだした（特願平6-287205号）。本発明者らは、この製造方法により得られるフェノキシ樹脂をスキンパック包装用多層フィルムの芯層の樹脂とすることにより、前記問題点が解決できないか鋭意検討を続け、ついに、本発明に到達した。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】すなわち、本発明の目的は、深絞り成形が可能で、成形温度での弾性回復率が大きくしかも弾性回復応力が小さい特徴を持ち、スキンパック成形性に優れ、酸素などのガスバリアー性、透明性、光沢性、ヒートシール性などが良好で、フィッシュ・アイ（未溶解物）の発生が少ない多層フィルムを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記化合物〔Ａ〕と化合物〔Ｂ〕より得られるフェノキシ樹脂からなる層、弾性回復率の大きな熱可塑性樹脂層およびヒートシール性樹脂層を含有する多層フィルムが提供される。

【0010】化合物[A]：一般式(1)で表される少なくとも一種の芳香族ジオール化合物。

【0011】

【化 4】

(1)

ジルエーテル化合物

【0012】

【化5】

ジルエステル化合物

【0013】

【化6】

( 3 )

す) からなる群より選ばれる少なくとも一種の芳香族ジ

グリシジル化合物。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。

〔フェノキシ樹脂〕本発明で使用するフェノキシ樹脂は、前記化合物〔A〕と化合物〔B〕との反応により得られる樹脂である。化合物〔A〕は、前記一般式（1）で表される少なくとも一種の芳香族ジオール化合物であり、より具体的には、*p*-フェニレン、*m*-フェニレン、スルホニルジフェニレン、およびカルボニルジフェニレンから選ばれる二価の芳香族炭化水素基に、2個のフェノール性水酸基が結合した構造を有する化合物である。このような芳香族ジオール化合物としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールS（即ち、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン）、ビスフェノールK（即ち、4,4'-ジヒドロキシジフェニルケトン）などを挙げることができる。これらの芳香族ジオール化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。これらの芳香族ジオール化合物の中では、ガスバリア性に優れ、しかも、柔軟性に富んだフェノキシ樹脂が得られるという点で、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールSが好適である。

【0015】化合物〔B〕は、前記一般式（2）で表される芳香族ジグリシジルエーテル化合物および、前記一般式（3）で表される芳香族ジグリシジルエステル化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の芳香族ジグリシジル化合物である。

【0016】本発明で使用する一般式（2）で表される芳香族ジグリシジルエーテル化合物は、*p*-フェニレン、*m*-フェニレン、スルホニルジフェニレンまたはカルボニルジフェニレンから選ばれる二価の芳香族炭化水素基に、2個のグリシジルエーテル基が結合した構造を有する化合物である。このような芳香族ジグリシジルエーテル化合物としては、例えば、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ビスフェノールKジグリシジルエーテルなどを挙げることができる。これらの芳香族ジグリシジルエーテル化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。これらの芳香族ジグリシジルエーテル化合物の中では、高重合度でガスバリア性に優れたフェノキシ樹脂が得られるという点で、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、およびビスフェノールSジグリシジルエーテルが好ましく、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、およびレゾルシンジグリシジルエーテルが特に好ましい。

【0017】本発明で使用する一般式（3）で表される芳香族ジグリシジルエステル化合物は、*p*-フェニレン、および*m*-フェニレンから選ばれる二価の芳香族炭化水素基に、2個のグリシジルエステル基が結合した構

造を有する化合物である。このような芳香族ジグリシジルエステル化合物としては、ジグリシジルテレフタレート、およびジグリシジルイソフタレートを挙げることができる。これらは、それぞれ単独で、あるいは併用してもよい。

【0018】本発明のフェノキシ樹脂を得るための化合物〔A〕と化合物〔B〕との使用割合は、化合物〔B〕1モルに対して、化合物〔A〕が、通常、0.90～1.10モル、好ましくは0.90～1.05モル、より好ましくは0.90～1.00モルの割合で使用される。この使用割合の範囲内であれば、実質上、線状でかつ高分子量のフェノキシ樹脂を容易に得ることができる。芳香族ジグリシジル化合物は、芳香族ジグリシジルーエーテル化合物および／または芳香族ジグリシジルエステル化合物からなるが、両者を併用する場合には、これら2種類のモノマーの使用割合は、特に限定されない。得られるフェノキシ樹脂のガスバリアー性がより優れているという点で、2種類のモノマーのうち、芳香族ジグリシジルーエーテル化合物がより好ましい。

【0019】本発明で用いるフェノキシ樹脂は、EVOHやPVCに比較し、酸素ガスバリアー性に優れ、しかも湿度依存性が小さい特徴がある。このような樹脂をガスバリアー性樹脂層として用いることにより、本発明の多層フィルムが、ガスバリアー性に優れたものとなる。本発明で使用するフェノキシ樹脂は、非晶性のポリマーで、ガラス転移温度が、50～160℃の範囲、好ましくは50～120℃の範囲である。フェノキシ樹脂のガラス転移温度が、50℃未満では、得られる多層フィルムの耐熱性や機械的特性などが問題となる恐れがあり、一方、ガラス転移温度が160℃を越えると、成形温度での弾性回復応力が大きくなるなどスキンバック成形性が悪くなる。スキンバック適性や実用上から、ガラス転移温度は、50～120℃の範囲が好適である。本発明の多層フィルムは、上記特性を有するフェノキシ樹脂を芯層のガスバリアー性樹脂として用いているために、スキン成形温度での応力が小さいなどの特徴を持ったものとなる。また、ジメチルスルホキシド溶媒中、濃度0.4g/dl、温度30℃で測定した固有粘度（ $\eta_{inh}$ ）が、0.3～1.0dl/gの範囲、好ましくは0.4～1.0dl/gの範囲にあり、高分子量で、かつ実質上線状のポリマーである。固有粘度が0.3dl/g未満では、フィルムにしたときに、強度などの機械的特性が充分ではなく、一方、固有粘度が1.0dl/gをこえるものでは、溶融加工性に問題がある。また、本発明のフェノキシ樹脂が実質上線状であることは、前記固有粘度を測定する際の溶媒に実質的に完全に溶解することによって確認される。

【0020】〔フェノキシ樹脂の製造〕本発明のフェノキシ樹脂は、本発明者らの別の出願（特開平6-287205号）に基づいて好適に製造することができる。フ

エノキシ樹脂の製造の好ましい態様を例示すると、前記化合物〔A〕と化合物〔B〕とを、第三アミン化合物、第四アンモニウム化合物、第三ホスフィン化合物および第四ホスホニウム化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の重合触媒の存在下に、スルホラン溶媒中で、窒素などの不活性ガス雰囲気中、室温～300℃の反応温度で0.5～50時間、好ましくは150～260℃の反応温度で0.5～10時間、より好ましくは160～220℃の反応温度で0.5～7時間反応させることによって、製造することができる。

【0021】重合触媒としては、例えば、トリエチルアミン、トリー-n-プロピルアミンなどの第三アミン化合物；水酸化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウムなどの第四アンモニウム化合物；トリエチルホスフィン、トリー-n-ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどの第三ホスフィン化合物；水酸化テトラメチルホスホニウム、塩化テトラメチルホスホニウム、塩化テトラ-n-ブチルホスホニウム、臭化テトラ-n-ブチルホスホニウム、臭化エチルトリフェニルホスホニウムなどの第四ホスホニウム化合物などを挙げることができる。これらの重合触媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。重合触媒の使用割合は、芳香族ジオール化合物1モル当たり、0.001～10モル%、好ましくは0.005～5モル%である。

【0022】溶媒であるスルホランは、前記化合物〔A〕と化合物〔B〕との合計100質量部に対し、50～500質量部（質量比で0.5～5倍）、好ましくは70～300質量部、より好ましくは100～200質量部の割合で使用される。スルホランを上記割合で使用することにより、実質上線状でかつ高分子量のフェノキシ樹脂を容易に得ることができる。なお、溶媒は、スルホランを単独使用することが好ましいが、本発明の目的を損なわない範囲内において、非プロトン性有機溶媒、例えば、メチルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトフェノン、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルアセトアミドなどの溶媒を添加して用いてもよい。

【0023】溶媒中に水が存在すると、生成物であるフェノキシ樹脂の分子量を調節することができ、溶媒100質量部に対し、3質量部以下、好ましくは1質量部以下、より好ましくは0.2質量部以下の割合で、水を反応系に存在させることができる。水の存在量が3質量部を超えると、生成物であるフェノキシ樹脂の分子量を低下させるので好ましくない。

【0024】本発明のフェノキシ樹脂の製造において、分子量を調整したり、熱に対する安定性を向上させるなどのために、生成するフェノキシ樹脂の末端を封止することを目的に、一個のフェノール性水酸基を含有する化

合物を反応系に少量存在させることができる。一個のフェノール性水酸基を含有する化合物を反応系に添加する時期は、重合反応の初期、途中、後期、あるいはこれらの組合せや、連続的な添加など、特に制限はされないが、高分子量化のためには重合後期に添加するのが望ましい。一個のフェノール性水酸基を含有する化合物の例としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ジエチルフェノール、プロピルフェノールなどを挙げることができる。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。一個のフェノール性水酸基を含有する化合物は、芳香族ジオール化合物1モル当たり、通常、10モル%以下、好ましくは5モル%以下、より好ましくは1モル%以下の割合で使用される。

【0025】〔多層フィルム〕本発明の多層フィルムは、前記フェノキシ樹脂からなる層、弾性回復率が大きな熱可塑性樹脂層およびヒートシール性樹脂層を含有するものである。これらの樹脂層を含有するものであれば、その層構成は何等制限されるものではないが、好ましくは、弾性回復率が大きい熱可塑性樹脂層が最外層、前記フェノキシ樹脂からなる層が芯層およびヒートシール性樹脂層が最内層となる層構成の多層フィルムである。さらに、必要ならば、公知の熱可塑性樹脂層をさらに含有させることができる。また、層間の接着力が充分でない場合などに、必要に応じて、接着剤層を設けることもできる。

【0026】本発明で用いる弾性回復率が大きい熱可塑性樹脂層は、多層フィルムに、特に、スキンバック成形性を付与する目的で導入するもので、該樹脂層を120℃の温度条件下で1軸方向に40%伸度まで引っ張った後の弾性回復率が、85～100%の範囲にある樹脂層である（測定法は後述する）。具体的には、このような樹脂層を形成するのに使用する熱可塑性樹脂としては、熱可塑性ポリウレタン樹脂（以下「TPU」と略記）、ポリオレフィン系エラストマー、PVCに可塑剤などを配合した軟質PVCなどを例示することができる。TPUや軟質PVCが好ましく、耐ボイル性などが良好であることなどの点から、TPUが、特に好ましい。

【0027】本発明のヒートシール性樹脂層は、主として、ヒートシール性、水蒸気バリア性、機械的特性、形状保持などの機能付与を目的に、導入する。このような樹脂層を形成する樹脂としては、オレフィン系樹脂、共重合ナイロン、非晶性ポリエステルなどを例示することができる。これらの中ではオレフィン系樹脂が好適であり、具体的には、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン（以下「LLDPE」と略記）、直鎖状超低密度ポリエチレン（以下「VLDPE」と略記）、エチレン・酢酸ビニル共重合体（以下「EVA」と略記）、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ア

クリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・メタクリル酸エステル共重合体、エチレン・メタクリル酸・アクリル酸エステル共重合体、アイオノマー、変性オレフィン系樹脂（例えば、オレフィン類の単独または共重合体などとマレイン酸やフマル酸などの不飽和カルボン酸や酸無水物やエステルもしくは金属塩などとの反応物など）などを挙げることができる。その他、メタロセン触媒の存在下に重合して得られるポリエチレンやポリプロピレンなども使用することができる。これらは、単独で使用しても、あるいは2種以上を混合して使用してもよい。

【0028】本発明の多層フィルムは、必要ならば、耐熱性、補強性、機械的強度、低温強度などの目的で、公知の熱可塑性樹脂からなる層、例えば、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ナイロン6・66共重合体、ナイロン6・12共重合体などのポリアミド；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル；低密度ポリエチレン、LLDPE、VLDPE、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、EVAなどのオレフィン系樹脂からなる層を含有させることができる。特に、中間層として、ナイロン6・66共重合体などのポリアミド層を配置すると、低温強度や耐熱性が改善される。また、接着剤としては、フィルムの層構成に応じて、従来より知られているものを、適宜選択して、使用すればよい。好適なものとしては、エチレン・アクリル酸共重合体；エチレン・アクリル酸エチル共重合体；マレイン酸、イタコン酸またはこれらの無水物やアクリル酸やメタクリル酸などで変性されたオレフィン系樹脂；アイオノマー；EVAなどを例示することができる。

【0029】なお、本発明で使用するフェノキシ樹脂、弾性回復率の大きな熱可塑性樹脂、ヒートシール性樹脂、必要ならば熱可塑性樹脂や接着剤には、本発明を損なわない範囲で、公知の熱安定剤、酸化防止剤、滑剤、着色剤などを添加して使用することができる。

【0030】本発明の多層フィルムの好ましい層構成を、以下に例示する。なお、接着剤層は省略した。

\*TPU層／フェノキシ樹脂層／ヒートシール性樹脂層

\*TPU層／フェノキシ樹脂層／オレフィン系樹脂層／ヒートシール性樹脂層

\*TPU層／オレフィン系樹脂層／フェノキシ樹脂層／ヒートシール性樹脂層

\*TPU層／ポリアミド層／フェノキシ樹脂層／ヒートシール性樹脂層、

\*TPU層／ポリアミド層／フェノキシ樹脂層／オレフィン系樹脂層／ヒートシール性樹脂層

\*TPU層／ポリアミド層／フェノキシ樹脂層／ポリアミド層／ヒートシール性樹脂層。

【0031】本発明の多層フィルムは、厚さが、通常、

35～350 $\mu$ mの範囲、好ましくは50～150 $\mu$ mの範囲である。多層フィルムの厚さが35 $\mu$ m未満では、機械的強度、ヒートシール性など実用上問題となる。また、350 $\mu$ mを越えると、加熱成形に長時間を要し、しかも、スキン成形性が阻害される難点がある。また、ガスバリアー性樹脂層としてのフェノキシ樹脂層は、多層フィルムの厚さの3～30%の範囲、好ましくは5～20%の範囲である。フェノキシ樹脂層の厚さが、多層フィルムの厚さの3%未満では、酸素などのガスバリアー性が充分ではなく、一方、フェノキシ樹脂層の厚さが、多層フィルムの厚さの30%を越えると、得られる多層フィルムの機械的強度が低下したり、フィルムが柔らかくなりすぎたりする恐れがある。

【0032】本発明の多層フィルムは、120℃の温度条件下で40%伸びまで引っ張った後の弾性回復率が、縦方向および横方向ともに、80～100%の範囲、好ましくは82～100%の範囲、より好ましくは85～100%の範囲であり、しかも、40%伸びでの応力（弾性回復応力）が、1.0MPa以下、好ましくは0.8MPa以下、より好ましくは0.6MPa以下である。この40%伸びでの応力が小さいものは、弾性回復応力が小さいことを意味している。上記条件下での弾性回復率が大きく、しかも、弾性回復応力が小さいものは、スキンバック成形性が優れていることを示している。

【0033】本発明の多層フィルムは、ガスバリアー性に優れ、30℃、80%相対湿度（以下「RH」と略記）の条件で測定したときの酸素透過度が、500 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ 以下、好ましくは100 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ 以下である。酸素透過度が500 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ を越えるものでは、ガスバリアー性が充分ではない。

【0034】〔多層フィルムの製造〕本発明の多層フィルムは、共押出法、ドライラミネーション法などにより製膜することができる。通常、複数の押出機を用いて、各材料から共押出法により溶融環状体（共押出バリソン）を押し出し、これに空気などを吹き込んだインフレーション法で製膜する。本発明の多層フィルムは、未延伸フィルムあるいは面積倍率で40%程度までごく僅かに延伸したフィルムである。通常の熱収縮フィルムのように高い延伸倍率（例えば、面積倍率で50～500%程度）のフィルムであると、熱収縮力が強くなり、特に、柔らかい食品のスキンバック包装用途として不適当なものとなる。

【0035】本発明の多層フィルムは、公知の方法により電子線を照射することができる。電子線の照射条件は、目的とするフィルムの用途に応じて、適宜設定すれば良く、一例を挙げるならば、加速電圧が250～500キロボルトの範囲、照射線量が10～200キログレイ（K Gy）の範囲が好適である。電子線照射により、

フィルムの耐熱性、機械的強度などが未照射のものに比べてさらに改善されたものとなる。

#### 【0036】

【実施例】以下、本発明について、実施例および比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものでない。なお、本発明で用いた樹脂材料および物性測定法は、以下の通りである。

#### 【0037】＜樹脂材料＞

##### (1) ガスバリアー性樹脂

\*フェノキシ樹脂は、後述する合成実験例1、2、3により製造したポリマーA、ポリマーBおよびポリマーCを使用した。

\*EVOHは、クラレ社製のエパール EPE-105A（エチレン含有量＝44モル％、メルトフローレイト＝5.5g/10分）を用いた。

##### (2) 弾性回復率の大きな熱可塑性樹脂

\*TPUは、クラレ社製のクラミロン U1195Lを用いた。

##### (3) ヒートシール性樹脂

\*三井デュポンポリケミカル社製のニユクレル AN4217-1C [エチレン・メタクリル酸・アクリル酸イソブチル共重合体（以下「EMAAIA」と略記）；融点＝90℃、メルトフローレイト＝1.5g/10分]を使用した。

\*ダウ・ケミカル社製のAFFINITY FW1650 [エチレン・オクテン-1共重合体（以下「EO」と略記）；密度＝0.902g/cm<sup>3</sup>、融点＝99℃、オクテン-1含有量＝12.0質量％、メルトフローレイト＝3.0g/10分]を使用した。

##### (4) 接着剤

\*三井デュポンポリケミカル社製のA-703 [エチレン・アクリル酸エチル共重合体（以下「EEA」と略記）]を使用した。

#### 【0038】＜物性測定法＞

##### (1) 弾性回復率および弾性回復応力

インストロン社製1122型試験機を用いて、多層フィルムから切り取った試料（長さ50mm×幅10mm）を、120℃の温度条件下で、500mm/分の速度で、40％伸度まで引張り（20mm伸長）、次いで、2秒間緩和させた後、試料がもとの長さに回復しようとして、40％伸度から戻った長さLを測定する。弾性回復率（％）は、 $[L/20] \times 100$  の式により求めた。また、弾性回復応力は、40％伸度での応力（伸長応力）を測定し、この応力値で定義した。弾性回復率が大きく、かつ、弾性回復応力が小さいものが、スキンバック成形性に優れている。

##### (2) ガスバリアー性（酸素透過度）

JIS K7126に準拠し、Modern Control社製酸素ガス透過度測定装置 Oxttran-100により、試料（多層フィルム）を、以下の条件で測

定した。

試験温度 30℃

試験湿度 0％RH、80％RH、100％RH

#### 【0039】(3) スキンバック成形性

多層フィルムを用いて、大森機械（株）製のスキンバックテストチャンバーの成形金型（深さ18mm、縦120mm、横245mm、底部コーナー7.5R）により、予備的な絞り成形を行い、ベーコン6枚（200g）をスキンバック包装した。底材としては、呉羽化学工業（株）製の包材 FA-1（層構成、EVOH/接着剤/EVA/接着剤/アイオノマー；厚み、100μm）を使用した。スキンバック包装後の外観を観察し、表面のしわと被包装物の形状に対するスキンフィルムの成形性（忠実性）の2項目について、下記の基準で評価した。

##### \*表面のしわ

○：しわがほとんどない。

△：短くて浅いしわが少しある。

×：長くて深いしわが全面に見られる。

\*被包装物の形状に対するスキンフィルムの成形性（忠実性）

○：ベーコン本来の形状を保持している。

△：ベーコン本来の形状がやや変形している。

×：ベーコン本来の形状がかなり変形している（ベーコンの角がつぶれている）。

#### 【0040】(4) 透明性（曇価）

JIS K7105に準拠し、日本電色工業社製 NDH-Σ80により測定した。

#### (5) フィッシュ・アイ（未溶解物）試験

多層フィルムから50mm×500mmの試料を切り取り、この中の未溶解物の程度（数と大きさ）を観察し、下記の基準で評価した。

○：未溶解物が少ない。

△：未溶解物がやや多い。

×：未溶解物が多い。

#### (6) ガラス転移温度

フェノキシ樹脂を熔融流動状態になるまで加熱した後、室温まで急冷して得られたプレスシート（厚み150μm）を、Perkin Elmer社製示差走査熱量計 DSC-7により、昇温速度10℃/分の条件で測定した。

#### (7) 固有粘度

溶媒として、ジメチルスルホキシドを用い、温度0.4g/dl、温度30℃の条件下で、ウベローデ型粘度計により測定した。

#### 【0041】【合成実験例1】

フェノキシ樹脂の製造

攪拌装置、および還流冷却器を装備した反応容器に、ハイドロキノン319質量部、ハイドロキノンジグリシジルエーテル681質量部（エポキシ当量115.2g/

e q)、およびスルホラン1500質量部を仕込み、容器内を窒素で十分置換した後、窒素雰囲気下に攪拌しながら100℃まで昇温し、完全に溶解させた。溶解後、重合触媒である臭化エチルトリフェニルホスホニウムの50%メタノール溶液20質量部を加え、180℃に昇温し、4時間反応させた。その後、フェノールの25%スルホラン溶液54質量部を加え、180℃で30分間反応させた後、室温まで冷却した。冷却後、テトラヒドロフラン7500質量部を加えて希釈し、激しく攪拌している大量の水に投じて、沈澱させることで白色のポリマーを得た。脱水、乾燥後、ジメチルスルホキシド/テトラヒドロフラン(質量比で1/4)の混合溶媒に再溶解し、再び水で再沈分離した。数回、水で洗浄後、55℃で減圧乾燥し、ポリマーA(フェノキシ樹脂A)を得た。ポリマーAの収率は、99質量%であった。このようにして得られたフェノキシ樹脂の固有粘度( $\eta_{inh}$ )は、0.65dl/g、また、ガラス転移温度は60℃であった。なお、固有粘度測定に用いた、フェノキシ樹脂のジメチルスルホキシド溶液中に、未溶解物は認められなかった。

#### 【0042】【合成実験例2】

##### フェノキシ樹脂の製造

合成実験例1におけるハイドロキノンの代わりに、レゾルシン319質量部を用いた以外は、合成実験例1と同様にして、ポリマーB(フェノキシ樹脂B)を得た。ポリマーBの収率は99%であった。このようにして得られたフェノキシ樹脂の固有粘度( $\eta_{inh}$ )は、0.50dl/g、また、ガラス転移温度は61℃であった。なお、固有粘度測定に用いた、フェノキシ樹脂のジメチルスルホキシド溶液中に、未溶解物は認められなかった。

#### 【0043】【合成実験例3】

##### フェノキシ樹脂の製造

攪拌装置、および還流冷却器を装備した反応容器に、ビスフェノールS500部、ハイドロキノンジグリシジルエーテル470質量部(エポキシ当量115、2g/e q)、およびスルホラン1455質量部を仕込み、容器内を窒素で十分置換した後、窒素雰囲気下に攪拌しながら100℃まで昇温し、完全に溶解させた。溶解後、重合触媒である臭化エチルトリフェニルホスホニウムの50%メタノール溶液14質量部を加え、180℃に昇温し、4時間反応させた。その後、フェノールの25%スルホラン溶液44質量部を加え、180℃で30分間反応させた後、室温まで冷却した。冷却後、テトラヒドロフラン7500質量部を加えて希釈し、激しく攪拌している大量の水に投じて、沈澱させることで白色のポリマーを得た。脱水、乾燥後、ジメチルスルホキシド/テトラヒドロフラン(質量比で1/4)の混合溶媒に再溶解し、再び水で再沈分離した。数回、水で洗浄後、55℃で減圧乾燥し、ポリマーC(フェノキシ樹脂C)を得

た。ポリマーCの収率は99%であった。このようにして得られたフェノキシ樹脂の固有粘度( $\eta_{inh}$ )は、0.65dl/g、また、ガラス転移温度は104℃であった。なお、固有粘度測定に用いた、フェノキシ樹脂のジメチルスルホキシド溶液中に、未溶解物は認められなかった。

【0044】【実施例1】芯層に用いるフェノキシ樹脂として、合成実験例1で製造したポリマーA(フェノキシ樹脂A)を用い、4台の押出機を使用して、TPU層/接着剤層/フェノキシ樹脂A層/接着剤層/EMAAIA層の層構成を持ち、TPU層が最外層になるように、円型ダイ中に5つの流路より会合させ、共押出法により、溶融環状体を押し出した。次いで、ダイレクション法により、製膜して、本発明の多層フィルムを製造した。得られた多層フィルムの厚さ( $\mu m$ )は、最外層側から、50/8/20/8/45の計131 $\mu m$ であった。

【0045】【実施例2】芯層に用いるフェノキシ樹脂を、合成実験例2で製造したポリマーB(フェノキシ樹脂B)とすること以外は、実施例1と同様にして、TPU層/接着剤層/フェノキシ樹脂B層/接着剤層/EMAAIA層の層構成を持ち、厚さ( $\mu m$ )が、50/8/20/8/45の計131 $\mu m$ の多層フィルムを製造した。

【0046】【実施例3】芯層に用いるフェノキシ樹脂を、合成実験例3で製造したポリマーC(フェノキシ樹脂C)とすること以外は、実施例1と同様にして、TPU層/接着剤層/フェノキシ樹脂C層/接着剤層/EMAAIA層の層構成を持ち、厚さ( $\mu m$ )が、50/8/20/8/45の計131 $\mu m$ の多層フィルムを製造した。

【0047】【実施例4】最内層に用いるヒートシール性樹脂をEMAAIAからEOに代えた以外は、実施例1と同様にして、TPU層/接着剤層/フェノキシ樹脂A層/接着剤層/EO層の層構成を持ち、厚さ( $\mu m$ )が、50/8/20/8/45の計131 $\mu m$ の多層フィルムを製造した。なお、EOは、滑剤として、シリカ1質量%を添加して使用した。

【0048】【比較例1】芯層に用いるガスバリアー性樹脂として、EVOHを使用したこと以外は実施例1と同様にして、TPU層/接着剤層/EVOH層/接着剤層/EMAAIA層の層構成を持ち、厚さ( $\mu m$ )が、50/8/20/8/45の計131 $\mu m$ の多層フィルムを製造した。以上のようにして製造した実施例および比較例の多層フィルムについて、弾性回復率、弾性回復応力(伸長応力)、透明性(曇価)、スキンバック成形性、酸素透過度を測定し、評価した。その結果を表1に示した。

#### 【0049】

##### 【表1】



	実施例				比較例
	1	2	3	4	1
弾性回復率 (%)	90	90	87	88	77
弾性回復応力 (MPa)	0.2	0.2	0.3	0.4	1.2
スキンバック成形性					
表面しわ	○	○	○	○	△
被包装物への忠実性	○	○	○	○	×
酸素透過度 ( $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ )					
30°C    0%RH	7	5	16	7	4
30°C    80%RH	8	6	18	8	12
30°C   100%RH	9	7	20	9	50
透明性					
曇価 (%)	6	6	6	6	8
フィッシュ・アイ	○	○	○	○	×

【0050】表1から、本発明の多層フィルムは、比較例の多層フィルムに比べ、弾性回復率が大きくしかも弾性回復応力が格段に小さい特徴を持ち、スキンバック成形性、透明性に優れ、酸素ガスバリアー性の湿度依存性が小さく、フィッシュ・アイの発生が少ないことがわかる。

【0051】

【発明の効果】本発明によれば、絞り成形が可能で、成

形温度での弾性回復率が大きくしかも弾性回復応力が小さく、スキンバック成形性、ガスバリアー性、透明性、光沢性が良好で、フィッシュ・アイ（未溶解物）の発生が少ない多層フィルムを提供することができる。本発明の多層フィルムは、これらの優れた諸特性を活かして、食品包装フィルム、特に、スキンバック包装用フィルムとして、好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6  
C08G 65/40

識別記号    庁内整理番号  
NQW

F I  
B65D 1/00

技術表示箇所  
B